

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-247478

(43) 公開日 平成5年(1993)9月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 L 1/18	C	6958-4H		
B 3 2 B 27/28	1 0 2	6122-4F		
F 1 6 L 11/04		7123-3 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-48431

(22) 出願日 平成4年(1992)3月5日

(71) 出願人 000247258

ニッタ・ムア株式会社

大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号

(72) 発明者 西野 駐

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア

株式会社名張工場内

(72) 発明者 広田 稔

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア

株式会社名張工場内

(72) 発明者 中林 祐治

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア

株式会社名張工場内

(74) 代理人 弁理士 辻本 一義

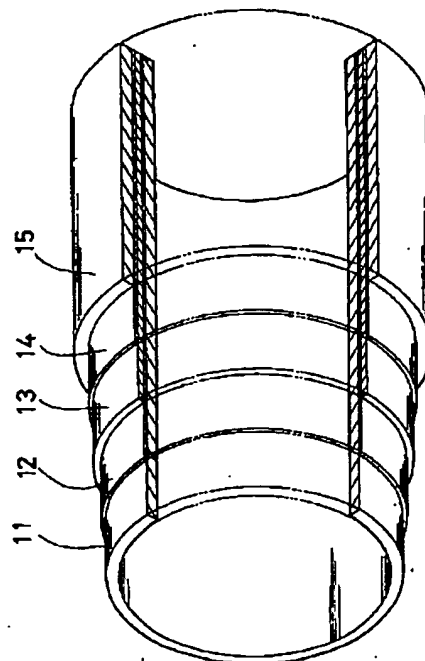
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料移送用チューブ

(57) 【要約】

【目的】 アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用できる燃料移送用チューブを提供すること。

【構成】 熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側のエチレン・ビニルアルコール共重合体で構成された層を有するものとしている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側のエチレン・ビニルアルコール共重合体で構成された層を有する燃料移送用チューブ。

【請求項2】 熱溶融性ふっ素樹脂が、ポリふっ化ビニリデン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項3】 熱溶融性ふっ素樹脂が、エチレン・4ふっ化エチレン共重合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、アルコール混合燃料を移送するためのチューブ（本明細書では、燃料移送用チューブという）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の燃料移送用のチューブとしては、既に、A. 金属により構成されたチューブ、B. ナイロン11、12により構成されたチューブ、C. 最内層がナイロン6、12やポレオレフィン、エチレン・ビニルアルコール共重合体により構成されたチューブ、D. その他の構成のチューブが提案されている。

【0003】 しかしながら、上記した構成のチューブを用いて、（1）アルコール及びガソリンの透過性試験、（2）柔軟性評価試験を行った（この試験では、外径8mm、内径6mmのチューブを使用しており、この場合の透過性試験及び柔軟性評価試験の（3）評価基準も示す）ところ、以下の表1に示す試験結果が得られた。

【試験の方法】

（1）透過性試験

外径8mm、内径6mmのチューブ1000mmに各サンプル

液を封入し、60℃のオープン中に放置し、重量減少の経時変化を追跡した。

【0004】 重量減少の値をチューブ1000mm当たり、時間1日当たりに換算し、この値を透過性（透過速さ：g/m・日）を表す尺度とした。

（サンプル液）

①レギュラーガソリン：市中のガソリンスタンドで入手できるものをそのまま使用した。

【0005】 ②ヒューエルC：試薬級トルエンと試薬級イソオクタンを体積比で1対1に混合したものを使用した。

③メタノール：試薬級メタノールをそのまま使用した。

④FAM15：ヒューエルCとメタノールを体積比で85対15に混合したものを使用した。

（2）柔軟性評価試験

400mmのチューブ端末を保持し、半径100mmの半円形状板の上に沿せて180°巻き付けるために必要な荷重を求め、チューブの柔軟性を表す尺度とした。

（3）評価基準（外径8mm、内径6mmのチューブの場合）

透過性（透過速さ）

①レギュラーガソリン：0.005g/m・日 以下

②ヒューエルC：0.005g/m・日 以下

③メタノール：0.2 g/m・日 以下

④FAM15：0.2 g/m・日 以下

柔軟性

1.0kgf 以下

【試験結果】

【0006】

30 【表1】

比較例

比較例	層構成 (内 → 外)					透過性 $\phi 8 \times \phi 6$ (g/m/日)				柔軟性 (kgf)
	内層	接着層	中間層	接着層	外層	イソオクタン	Fuel C	メノール	FAM15	
1	無可塑ナイロン11					0.006	0.03	3.4	1.3	1.3
2	無可塑ナイロン12					0.03	0.08	6.8	1.8	1.3
3	可塑剤 (約14%) 入りナイロン11					0.11	0.18	3.3	2.9	0.5
4	可塑剤 (約14%) 入りナイロン12					0.30	0.56	8.1	3.2	0.5
5	ポリふっ化ビニリデン樹脂 (PVDF)					0.0005	0.005	0.13	0.11	1.8
6	エチレン・4ふっ化エチレン共重合 (ETFE)					0.01	0.01	0.03	0.02	1.1
7	ナイロン6 (厚み)0.2mm	エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH)0.1	ナイロン6 0.3	変性ポリオレフィン	ナイロン12 0.3					
8	変性ポリオレフィン (厚み)0.2mm	ナイロン12 0.8				0.0009	0.0007	1.42	0.8	0.8
9	ナイロン12 (厚み)0.1mm	変性ポリオレフィン 0.05	EVOH 0.1	変性ポリオレフィン 0.05	ナイロン12 0.7	0.35	0.65	1.05	3.0	0.6
10	EVOH (厚み)0.2mm	変性ポリオレフィン 0.1	ナイロン12 0.7			0.0012	0.001	1.0	2.9	0.6
11	EVOH					0.0005	0.0004	5.6	3.3	2.0

【0007】上記した評価基準と表1に示した試験結果とから、比較例のものでは、ガソリンの透過性及びアルコールの透過性及び柔軟性についてクリアーしているものがないことが判る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明では上記性質のうち特に透過性についてクリアーしているチューブ、即ち、アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用できる燃料移送用チューブを提供することを課題とする。

【0009】

【問題を解決するための手段】この発明の燃料移送用チューブは、熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側のエチレン・ビニルアルコール共重合体で構成された層を有するものとしている。

【0010】

【作用】この発明は次の作用を有する。アルコールは熱溶融性ふっ素樹脂で構成された層により、ガソリンはエチレン・ビニルアルコール共重合体で構成された層により、それぞれ透過がほぼ阻止されることとなり、更に、内層を熱溶融性ふっ素樹脂で構成させてあるから、耐燃料油性、耐サワーガソリン性、非溶出性に優れたものと

なる。

【0011】

【実施例】以下、この発明の構成を実施例として示した図面に従って説明する。

（実施例1）この実施例のチューブは、図1に示すように、五層で構成され且つ外径8mm、内径6mmに設定しており、前記層は内部から外部にかけて、0.2mm厚のポリふっ化ビニリデンPVDF層11、0.05mm厚の酸変性エチレン・アクリル酸エチル共重合体層12、0.1mm厚のエチレン・ビニルアルコール共重合体層13、0.05mm厚の変性ポリオレフィン層14、0.6mm厚の可塑化ナイロン11層15の順序で積層したものである。

【0012】この実施例1のチューブは以下の表2に示した値と上記した評価基準値から、不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。

（実施例2）この実施例のチューブは、図2に示すように、六層で構成され且つ外径8mm、内径6mmに設定しており、前記層は内部から外部にかけて、0.3mm厚のエチレン・4ふっ化エチレン共重合体ETFE層21、0.05mm厚のエチレン・アクリル酸メチル・メタクリル酸グリシジル共重合体22層、0.05mm厚の変性ポリオレフィン層23、0.1mm厚のエチレン・ビニルアルコール共重合体層24、0.1mm厚の変性ポリオレフィン層25、0.5mm厚の可塑化ナイロン11層26の順序で積層したものである。

【0013】この実施例2のチューブについても、以下の表2に示した値と上記した評価基準値から不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。

（実施例3）この実施例のチューブは上記した実施例2とほぼ同様の構成としてあるが、層22、23に変えてエポキシ系接着剤層としている。このため、エポキシ系接着剤の濡れ性、接着力を高めるためにエチレン・4ふっ化エチレン共重合体ETFE層21の表面を処理してある。

【0014】この実施例3のチューブについても、以下の表2に示した値と上記した評価基準値から不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。

（実施例4）この実施例のチューブは、六層で構成され且つ外径8mm、内径6mmに設定しており、前記層は内部から外部にかけて、0.1mm厚のポリふっ化ビニリデンPVDF層、0.05mm厚のエチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体層、0.05mm厚の変性ポリオレフィン層、0.1mm厚のエチレン・ビニルアルコール共重合体層、0.1mm厚の変性ポリオレフィン層、0.6mm厚の高密度ポリエチレン層の順序で積層したものである。

【0015】この実施例4のチューブは以下の表2に示した値と上記した評価基準値から、不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。上記した実施例1、2、4のチューブの成形方法としては、それ自体が公知の共押出成形、押出コーティングなど任意のものが採用

でき、特に、5基又は6基の押出機と多層チューブダイを用いて行う共押出成形を使用すれば効率的にエンドレスチューブを得ることができる。

【0016】そして、上記実施例3のチューブは、①ETFEチューブを成形した後にこれの表面をコロナ放電処理し、処理した面にエポキシ系接着剤を塗布する、②このチューブに三種三層のダイから押出された外層を被覆するという順序で成形できる。尚、上記した実施例は全て五層又は六層のチューブとしたが、少なくとも熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層とエチレン・ビニルアルコール共重合体で構成された層の二層が存在すればよい。

【0017】以下に、上記した樹脂のうち主要なものについての定義等を示すと共に、従来の技術の欄に記載した試験方法と同様の方法によって得られた結果を表2に示す。

（樹脂のうち主要なものの定義）

（エチレン・ビニルアルコール共重合体）本発明で使用するエチレン・ビニルアルコール共重合体とは、エチレン・酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものであり、通常、エチレン含有量が60モル%以下、ケン化度が90%以上のものが好適に使用される。

【0018】尚、この樹脂中には、通常添加されるような酸化防止剤、成形加工助剤等の添加剤が配合されていてもよいし、また、上記EVOHの加工性を改良する目的でビニルアルコール含有量が上記範囲より少ないエチレン・ビニルアルコール共重合体が少量配合されていてもよい。

（熱溶融性ふっ素樹脂）ふっ素樹脂は元来、耐蝕、耐薬品性に優れている他、非吸水性、耐摩耗性、非粘着性、自己潤滑性、耐熱・耐寒性、耐候性等でも非常に優れた樹脂である。

【0019】このふっ素樹脂のなかで、ポリ4ふっ化エチレンの溶融粘度は380℃で、 $10^9 \sim 10^{13}$ ポイズもあり、熱可塑性樹脂でありながら熱可塑性に乏しく通常の溶融成形はできない。従って、本発明で使用するふっ素樹脂は、熱可塑性で押出成形が可能であるポリふっ化ビニリデン樹脂（以下PVDFと略す）、エチレン・4ふっ化エチレン共重合樹脂（ETFE）、ふっ化ビニル樹脂（PVF）、エチレン・塩化3ふっ化エチレン共重合樹脂（E・CTFE）、3ふっ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、4ふっ化エチレン・6ふっ化ポリブレン共重合樹脂（FEP）、4ふっ化エチレン・パーフロロアルコキシエチレン共重合樹脂（PFA）、4ふっ化エチレン・6ふっ化プロピレン・パーフロロアルコキシエチレン共重合樹脂（EPA）などである。

【0020】これらの中でも成形加工性及び他の樹脂との接着性の点からPVDF、ETFEが特に好ましい。

（ポリふっ化ビニリデン樹脂）本発明で使用するポリふっ化ビニリデン樹脂（PVDF）とは、ふっ化ビニリデ

ンのホモポリマー、又は、ふっ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、例えばふっ化ビニル、4ふっ化エチレン、3ふっ化塩化エチレン、6ふっ化プロピレンなどがある。

(エチレン・4ふっ化エチレン共重合樹脂) 本発明で使用するエチレン・4ふっ化エチレン共重合樹脂としては、エチレン/4ふっ化エチレンのモル比が30/70~60/40の範囲であり、場合によっては少量の他の共重合可能な単量体との共重合体である。

(最内層と中間層との接着) 一般にふっ素樹脂は非粘性のため、他基材との接着が困難である。

【0021】このため、従来から種々の手法が検討され提案されているが、本発明の主旨に反しない限り、特に接着手段を限定するものではない。接着方法としては、ふっ素樹脂と接着する他基材としての接着性樹脂が提案されている。例えば、特定のエチレン・アクリル酸エステル共重合体やエチレン・酢酸ビニル共重合体またはそれらの変性物、エポキシ基含有ポリオレフィン、ふっ化ビニリデンをグラフトした共重合体とメチルメタクリレート系重合体との樹脂組成物等が知られている。

【0022】一方、ふっ素樹脂の表面を改質して接着性を向上させる方法が知られているが、この例としては、アルカリ金属をアンモニアまたはナフタレンを分散させた液に浸漬して処理する方法やコロナ放電、プラズマ放

電、スパッタエッチング等で処理する方法があり、これらの条件等は公知技術によって適宜決定される。

(中間層より外側の層) 最内層に熱溶融性ふっ素樹脂を用い、接着層を介し、その外側にエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂を配したチューブ構成であれば、その外側の他の基材の有無については、特に限定する必要はない。

【0023】しかし、チューブ外径に対し肉厚が極端に薄い場合には、チューブを曲げた時にチューブが座屈する(折れて流体を遮断してしまう)こと、またチューブ端末を他の機器に接続するために継手が必要となるが、その場合に、適切な肉厚が必要となること、さらにチューブの最外層に求められる特性として、耐候性、耐外傷性、耐摩耗性、柔軟性、難燃性、着色性、印刷性、帯電防止性、電気絶縁性、耐圧性などが考えられることなどから、通常、最外層に要求される特性を備えた他の基材が積層されていることが好ましい。

【0024】例えば、帯電防止性を求められる場合は、体積固有抵抗値が $10^3 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の樹脂を適用すれば良いし、耐圧力が求められる場合は、繊維でブレード層を設けることも可能である。

〔試験結果〕

【0025】

〔表2〕

実施例

実施例	層構成 (内→外)					透過性 $\phi 8 \times \phi 6$ (g/m ² /日)				柔軟性 (kgf)	成形法
	内層	接着層	中間層	接着層	外層	酸素透過性	水素透過性	燃料透過性	空気透過性		
1	ポリビニルピリジン PVDF	酸溶性ポリビニル アクリレート 共重合体	エチレン・ビニル アクリレート 共重合体	変性ポリアクリン	可塑化ポリアクリン	0.0008	0.0007	0.0007	0.13	0.8	5台の押出機で各材料層を可塑化し、5層6層ダイに導き共押出する。
	(厚み)0.2mm	0.05	0.1	0.05	0.6						
2	エチレン・4-メチル エチン共重合体 ETFE	①エチレン・アクリル酸 共重合体 ②酸溶性ポリアクリン	エチレン・ビニル アクリレート 共重合体	変性ポリアクリン	可塑化ポリアクリン	0.001	0.001	0.001	0.04	0.7	6台の押出機で各材料層を可塑化し、6層6層ダイに導き共押出する。
	(厚み)0.2mm	0.05 - 0.05	0.1	0.1	0.5						
3	エチレン・4-メチル エチン共重合体 ETFE	①2mt 放電処理 ②エチン系接着剤	エチレン・ビニル アクリレート 共重合体	変性ポリアクリン	可塑化ポリアクリン	0.001	0.001	0.001	0.04	0.7	まずETFEチューブを成形した後、コロナ放電処理を行いエチン系接着剤を塗布する。このチューブ上に、3層3層ダイから押出された外層を被覆する。
	(厚み)0.3mm	0.05	0.1	0.05	0.5						
4	ポリビニルピリジン PVDF	①エチレン・アクリル酸 共重合体 ②変性ポリアクリン	エチレン・ビニル アクリレート 共重合体	変性ポリアクリン	可塑化ポリアクリン	0.0008	0.0007	0.0007	0.16	0.9	6台の押出機で各材料層を可塑化し、6層6層ダイに導き共押出する。
	(厚み)0.1mm	0.05 - 0.05	0.1	0.1	0.6						

【0026】

【発明の効果】この発明は、上述の如くの構成を有するものであるから、次の効果を有する。上記した作用の欄の内容から、アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用でき、更に、耐燃料油性、耐サワーガソリン性、ガソリン不透過性、非溶出性に優れた燃料

移送用チューブを提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明における実施例1の燃料移送用チューブの断面斜視図。

【図2】この発明における実施例2の燃料移送用チューブの断面斜視図。

11

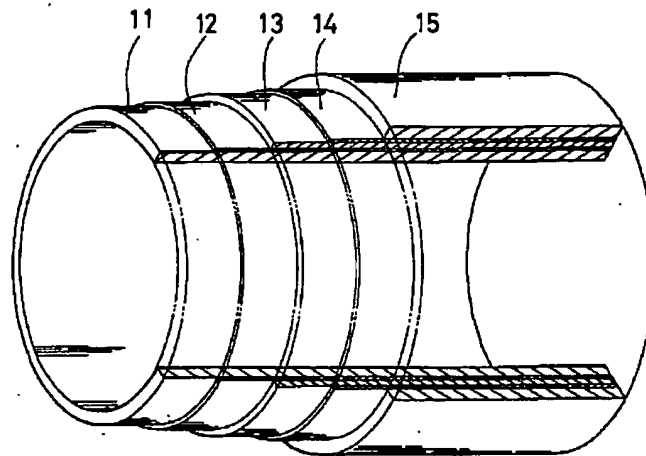
12

【符号の説明】

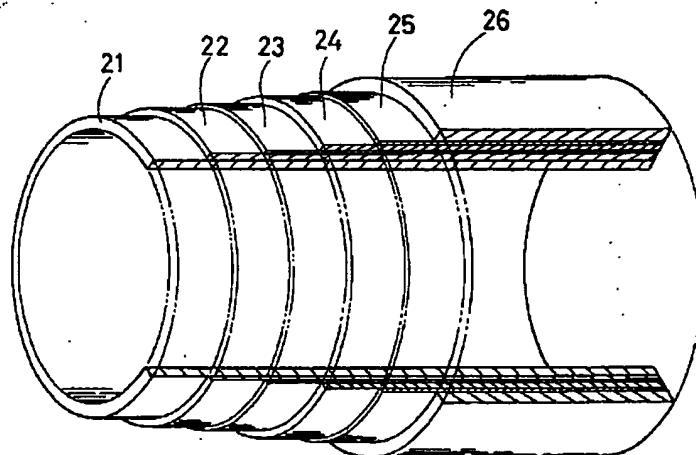
13 エチレン・ビニルアルコール共重合体層

11 ポリふっ化ビニリデン樹脂層

【図1】



【図2】



 フロントページの続き

(72)発明者 中津 丹

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア

一株式会社名張工場内